



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 46 445 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 14 C 3/08
C 14 C 3/14
C 14 C 3/18

⑳ Aktenzeichen: 197 46 445.9
㉔ Anmeldetag: 21. 10. 97
㉓ Offenlegungstag: 22. 4. 99

DE 197 46 445 A 1

㉑ Anmelder:
TFL Ledertechnik GmbH & Co. KG, 64293
Darmstadt, DE

㉒ Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

㉑ Erfinder:
Komforth, Reiner, 40885 Ratingen, DE; Lauton,
Alain, Saint Louis, FR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉓ Mittel zur Herstellung von Leder
- ㉔ Es werden Mittel zum gleichzeitigen Nachgerben und Fetten von Leder beschrieben, welche eventuell noch weitere Lederbehandlungsmittel enthalten.

DE 197 46 445 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mittel zur gleichzeitigen Nachgerbung und Fettung von vorgegerbtem Leder oder Pelzen, Verfahren zur Herstellung dieser Mittel sowie die Verwendung dieser Mittel zur Herstellung von Leder oder Pelzen.

Bei der Herstellung von Leder werden üblicherweise die vorgegerbten Häute neutralisiert, dann nachgegerbt, gefettet und gegebenenfalls anschließend gefärbt und noch weiter ausgerüstet. Die mit der Neutralisation beginnenden Arbeitsgänge werden häufig in getrennten Bädern oder nacheinander in einem Bad durchgeführt, können aber auch in einem Bad gleichzeitig stattfinden. Die dabei eingesetzten Produkte werden meist einzeln in fester oder flüssiger Form verwendet, da es schwierig ist, homogene Mischungen herzustellen. Die Fettungsmittel sind nämlich fast ausschließlich flüssig oder zumindest wachsartig und lassen sich mit den festen Komponenten, z. B. den Neutralisationsmitteln und Nachgerbstoffen, nach bisher bekannten Methoden nicht zu Mischungen verarbeiten, bei denen während ausreichend langer Zeit und auch bei unterschiedlichen Temperaturen eine homogene Verteilung der Komponenten und eine genügende Lagerstabilität gewährleistet sind.

Es wurden nun neue Präparate gefunden, die eine bedeutende Vereinfachung der Naßzurichtung von Leder ermöglichen, da mit nur einem Mittel gleichzeitig das Nachgerben und das Fetten sowie eventuell noch weitere Behandlungen durchgeführt werden können. Dies ist dadurch bedingt, daß in diesen Mitteln Nachgerbmittel und Fettungsmittel in solcher Form vorliegen, daß sie bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60°C homogene Mischungen ergeben.

Überraschenderweise tritt bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel ein synergistischer Effekt auf. Man kann nämlich die Einsatzmenge an Nachgerb- und Fettungsmitteln deutlich vermindern, gegenüber einer Arbeitsweise, bei der diese Chemikalien einzeln eingesetzt werden, obwohl die üblichen Nachgerb- und Fettungsmittel verwendet werden. Insbesondere ist die Fettemulgierung bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel verbessert und man kommt mit geringeren Mengen an Fettungsmitteln aus. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen eine hervorragende Lagerstabilität auf und sind frostfest, falls es sich um feste Mittel handelt.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel kann außerdem der Transport- und Lageraufwand gegenüber der Verwendung spezieller Mittel für jeden einzelnen Behandlungsschritt deutlich reduziert werden und die Handhabung wird erheblich vereinfacht. Zudem bringen sie eine Wasser- und Zeitersparnis von bis zu 60% und erleichtern die Reproduzierbarkeit der Qualität des erhaltenen Leders. Darüber hinaus wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel die Penetration und Verteilung der Chemikalien in das Leder beschleunigt und/oder verbessert. Dies führt z. B. zu einer besseren Durchfärbung des Leders. Außerdem werden weitere wichtige Eigenschaften des Leders, wie das Verhalten gegenüber Wassereinwirkung, Foggingverhalten, Haftfestigkeit von Zurichtfilmen, Dehnungs- und Festigkeitseigenschaften sowie die Flächenmasse vorteilhaft beeinflusst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Mittel zur Herstellung von Leder oder Pelzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie

- a) ein Nachgerbmittel und
- b) ein Fettungsmittel sowie gegebenenfalls
- c) weitere Zusätze

enthalten, und in solcher Form vorliegen, daß sie bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60°C homogene Mischungen ergeben.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise in solcher Form vor, daß sie durch übliches Einrühren in Wasser von 10 bis 60°C homogen verteilbar sind unter Bildung von Suspensionen oder Dispersionen, die während der Dauer der Lederbehandlung stabil sind. Unter üblichem Einrühren ist hier einfaches Rühren unter Verwendung von in der Lederindustrie verwendeten Rührern zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise in einer solchen Form vor, daß sie bei der Zugabe zu Wasser Micellen bilden, enthaltend Nachgerbmittel und Fettungsmittel.

In den Dispersionen oder Suspensionen besitzt vorzugsweise 50% der Teilchen eine Größe unter 15 µm. Besonders bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Mittel, die bei der Zugabe zu Wasser Micellen bilden, bei denen 90% der Teilchen eine Größe unter 40 µm besitzen.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich für die Behandlung von für die Naßzurichtung vorbereitetem sog. Halbfabrikat, d. h. vorgegerbtem Leder, z. B. Wetblue und Wetwhite.

Die Nachgerbstoffe können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. In Betracht kommen zum Beispiel die heutzutage üblicherweise verwendeten Verbindungen, beispielsweise pflanzliche Gerbstoffe, aromatische Synthane, Harzgerbstoffe, Reaktivgerbstoffe, mineralische und polymere Gerbstoffe.

Geeignete pflanzliche Gerbstoffe sind z. B. Gerbstoffe, die aus Mimosa, Quebracho, Eiche, Kastanie oder Fichtenrinde gewonnen werden. Besonders geeignet sind pflanzliche Gerbstoffe, die Pyrogallol oder Pyrocatechin (Brenzcatechin) enthalten.

Als aromatische Synthane kommen z. B. solche Verbindungen in Betracht, welche durch Kondensation von sulfonierten aromatischen Verbindungen allein oder zusammen mit weiteren, meist unsulfonierten aromatischen Verbindungen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff erhältlich sind.

Hierfür geeignete aromatische Verbindungen sind z. B.: Naphthalin, Diphenyl, Terphenyl, Phenole, Kresole, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, β-Naphthol, Dihydroxybenzole, Resorcin, 2,2'-Bis-(hydroxyphenyl)-propan und Diarylether, wie Diphenylether und Ditolylder, die gegebenenfalls in an sich bekannter Weise sulfoniert wurden.

Besonders geeignete anionische aromatische Synthane sind die folgenden Verbindungen:

- (I) Kondensationsprodukte aus sulfoniertem Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
- (II) Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit Arylsulfonsäuren oder (Hydroxy)arylsulfonsäuren,
- (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Alkylhalogeniden.
- (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren.
- (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol) : (SO₃) (1) : (1,1-2,2) beträgt.
- (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd,
- (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,

(IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd,

(X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und

(XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren.

Diese Kondensationsprodukte liegen in Form der freien Säuren, vorzugsweise in Form der Sulfonsäuren, oder als Salze, vor allem Ammonium-, Lithium-, Kalium- oder insbesondere Natriumsalze vor.

Diese Kondensationsprodukte sind bekannt, z. B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 16, (4), 138 bis 140 (1979) oder können nach den in den dort angegebenen Referenzen beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als Harzgerbstoffe kommen z. B. die kationische Kondensationsprodukte stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, wie z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid oder Melamin, mit Formaldehyd oder anderen einfachen Oxo-Verbindungen in Betracht.

Weitere geeignete Harzgerbstoffe sind die anionischen Verbindungen, die man erhält, wenn man Kondensationsprodukte stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, wie z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid oder Melamin, mit Formaldehyd oder anderen einfachen Oxo-Verbindungen und anionischen Verbindungen, wie z. B. Phenolen, Alkalisalzen aromatischer Sulfonsäuren, Sulfonamiden, Ligninsulfonaten, Sulfit oder Hydrogensulfit kondensiert.

Besonders bevorzugte Harzgerbstoffe sind die Kondensationsprodukte von Harnstoff mit Formaldehyd und Harzgerbstoffe auf Dicyandiamid-Basis.

Geeignete Reaktivgerbstoffe sind z. B. Mono-, Di- und Polyaldehyde, insbesondere Glutaraldehyd, multifunktionelle Isocyanate, Alkylsulfochloride, höhermolekulare Alkylsulfonate sowie monomere Vinyl- und Acrylderivate und deren Polymerisate.

Als mineralische Nachgerbstoffe kommen die bekannten Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalze in Betracht, beispielsweise Chrom(III)-chlorid oder -sulfat, Chromalaun, gegebenenfalls basisches Aluminiumchlorid oder -sulfat, Eisen(III)-chlorid oder -sulfat, Zirkonoxychlorid oder Zirkoniumsulfat.

Bei den polymeren Nachgerbstoffen handelt es sich z. B. um Polyacrylate, Copolymere, enthaltend Acrylate, Polyurethane oder Polybutadiene.

Diese Nachgerbstoffe sind bekannt und zum großen Teil im Handel erhältlich.

In den erfindungsgemäßen Mitteln werden als Gerbstoffe bevorzugt pflanzliche Gerbstoffe, aromatische Syntane oder Reaktivgerbstoffe eingesetzt.

Als Fettungsmittel kommen die üblichen für die Fettung von Leder gebräuchlichen Mittel in Betracht. Es handelt sich vorzugsweise um

a) Fettungsmittel auf der Basis von tierischen Fetten, z. B. Fischöl, Klauenöl, Wollfett oder Lardöl,

b) Fettungsmittel auf der Basis von pflanzlichen Fetten, z. B. Rizinusöl, Kokosöl oder Olivenöl,

c) Synthetische Fettungsmittel, wie z. B. Chlorierungs- und Sulfochlorierungsprodukte von Paraffinkohlenwasserstoffen, synthetische Fettsäureester und Esteröle,

d) Mineralöle und andere petrochemische Produkte.

Vorzugsweise sind diese Fettungsmittel durch Sulfatierung, Sulfittierung oder Bildung von Sulfonsäuren modifiziert, so daß sie in Wasser löslich oder emulgierbar sind. Man kann auch ein Fettungsmittelgemisch einsetzen, dessen einer Teil emulgierende Eigenschaften besitzt und so für den restlichen Teil als Emulgator wirkt. Geeignet sind hierfür z. B. sulfatierte Fettalkohole.

Diese Fettungsmittel werden vorzugsweise als wäßrige Lösungen oder Emulsionen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel zur Herstellung von Leder können jeweils ein einziges Neutralisationsmittel, ein Nachgerbmittel und ein Fettungsmittel enthalten, sie können aber auch Mischungen aus jeweils zwei und mehreren dieser Komponenten enthalten. Dies ist sogar normalerweise der Fall, da es sich bei diesen Verbindungen nur selten um Reinstsubstanzen, sondern um technische Mischungen aus zahlreichen, mehr oder weniger ähnlichen Verbindungen handelt.

Neben Nachgerbmittel und Fettungsmittel können die erfindungsgemäßen Lederbehandlungsmittel weitere Zusätze enthalten, z. B. Neutralisationsmittel, Trägerstoffe, Farbstoffe, Imprägniermittel, Zurichtmittel und Zuricht-Hilfsmittel.

Als Neutralisationsmittel kommen die bekannten Verbindungen in Betracht, mit denen die stark sauren vorgegerbten Leder in schonender Weise neutralisiert werden können. Unter Neutralisationsmittel sind auch solche Verbindungen zu verstehen, die den pH-Wert der stark sauren vorgegerbten Leder erhöhen, z. B. auf 4,5, ohne daß der neutrale pH-Wert von 7 erreicht werden kann. Geeignete Neutralisationsmittel für die erfindungsgemäßen Mittel sind beispielsweise Alkalisalze von anorganischen oder organischen schwachen Säuren, aromatische Sulfonsäuren oder aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich um Natrium- oder Kalium-bicarbonat, -formiat, oder -acetat, um Oxalsäure, Malonsäure, Adipinsäure oder um kondensierte sulfonierte Phenole. Besonders geeignet sind Natriumbicarbonat, Natriumformiat, Essigsäure, Adipinsäure oder sulfonierte Diphenylsulfone.

Geeignete Trägerstoffe sind z. B. Natriumchlorid, Glaubersalz, Natriumformiat, Proteinpulver, Stärke, Kaolin, Polysaccharide, Glucose oder Gelatine.

Als Farbstoffe kommen die üblicherweise eingesetzten Lederfarbstoffe in Frage, beispielsweise natürliche Farbstoffe, ferner synthetische Farbstoffe, wie z. B. anionische Farbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Direktfarbstoffe, kationische Farbstoffe oder Schwefelfarbstoffe. Unter Farbstoffen sind auch Pigmente, d. h. in Wasser weitgehend unlösliche Farbstoff zu verstehen.

Bei den Imprägniermitteln handelt es sich ebenfalls um die in der Lederindustrie verwendeten bekannten Mittel, z. B. um Mittel zum Schutz gegen Wasser, organische Lösungsmittel oder Öle oder gegen Schmutz, Mittel zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb, Scheuern oder andere mechanische Verletzungen, Mittel zur Verbesserung der Temperaturbeständigkeit oder Lichtechtheit und zur Verminderung der Entflammbarkeit oder um Antistatika.

Geeignete Zurichtmittel sind z. B. Grundierungsmittel, wie Polyacrylate, Butadien-Mischpolymerisate oder Polyurethane, oder Appreturmittel, wie Casein-, Nitrocellulose- oder Polyurethanzubereitungen.

Als Zuricht-Hilfsmittel kommen die ebenfalls bekannten und in der Praxis gebrauchten Mittel in Frage, beispielsweise Penetratoren, Grundier- und Füllmittel, Klebeverhütungsmittel, Verdickungs- und Stabilisierungsmittel, Weichmacher, Mattierungsmittel, Griffmittel und Fixierungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Mittel zur Herstellung von Leder enthalten vorzugsweise

- a) 10–80 Gew.-% eines Nachgerbmittels,
- b) 5–50 Gew.-% eines Fettungsmittels und
- c) 0–55 Gew.-% weitere Zusätze.

Vorzugsweise handelt es sich um bei einer Temperatur unter 40°C feste Mittel, es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Mittel in Form von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser, einzusetzen.

Besonders geeignete erfindungsgemäßen Mittel zur Herstellung von Leder enthalten

- a) 10–60 Gew.-% eines Nachgerbmittels,
- b) 10–45 Gew.-% eines Fettungsmittels,
- c) 10–40 Gew.-% eines Neutralisationsmittels und
- d) 0–40 Gew.-% weitere Zusätze.

Unter diesen sind solche Mittel besonders bevorzugt, die

- a) 20–60 Gew.-% eines Nachgerbmittels,
- b) 10–40 Gew.-% eines Fettungsmittels,
- c) 10–25 Gew.-% eines Neutralisationsmittels und
- d) 2–35 Gew.-% weitere Zusätze enthalten.

Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der Mittel zur Behandlung von Leder.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel geschieht auf an sich bekannte Art und Weise, beispielsweise dadurch, daß man ein Nachgerbmittel, ein Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze unverdünnt miteinander vermischt. In diesem Falle muß man das Nachgerbmittel und Fettungsmittel und die eventuell vorhandenen weiteren Zusätze so auswählen, daß die erhaltenen Mittel bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60°C homogene Mischungen ergeben.

Vorzugsweise setzt man jedoch Nachgerbmittel, Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze als Lösungen oder Suspensionen bzw. Dispersionen ein, vermischt sie und trocknet anschließend.

Bei den Lösungen, Suspensionen und Dispersionen dient vorzugsweise Wasser als Lösungsmittel, es kommen jedoch auch organische Lösungsmittel, beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole oder Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Das Vermischen erfolgt beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 10 und 60°C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur, d. h. zwischen ca. 15 und 25°C. Nach dem Vermischen muß vorzugsweise eine homogene Verteilung der Bestandteile der Suspensionen oder Dispersionen vorliegen, was erforderlichenfalls durch geeignete Maßnahmen, wie z. B. Verwendung spezieller Rührer oder Ultraschallbehandlung, erreicht werden kann.

Die Trocknung erfolgt auf übliche Weise, sollte jedoch normalerweise unter Bedingungen durchgeführt werden, bei denen die homogene Verteilung der Bestandteile der Mischungen erhalten bleibt. Falls alle Komponenten gut in Wasser löslich oder leicht emulgierbar bzw. dispergierbar sind, spielt die Art der Trocknung keine Rolle.

Mit Vorzug verwendet man eine Methode, bei der die Trocknung sehr schnell erfolgt.

Vorzugsweise trocknet man durch Sprühtrocknung, bei etwa 80 bis 140°C, insbesondere bei 100 bis 120°C.

Es ist auch möglich, die Lösung, Suspension oder Dispersion auf einen vorgelegtes Trägermaterial, beispielsweise Natriumchlorid, Glaubersalz, Natriumformiat, Proteinpulver oder Stärke, zu sprühen und gleichzeitig oder anschließend zu trocknen.

Man erhält nach diesen Verfahren die erfindungsgemäßen Mittel in Form von Pulvern oder Granulaten, die in dieser

Form zur Bereitung wäßriger Flotten für die Lederherstellung eingesetzt werden können. Die Mittel sind nicht stäubend, lassen sich leicht homogen in Wasser verteilen und bleiben auch bei längerer Lagerung rieselfähig, auch bei Temperaturen bis ca. 40°C. Wenn man kein Trägermaterial oder als solches eine nichtsalzartige Verbindung verwendet, lassen sich die erfindungsgemäßen Mittel salzfrei oder salzarm herstellen, was bei der weiteren Bearbeitung, z. B. beim gleichzeitigen oder anschließenden Färben oft von Vorteil ist und die Umwelt entlastet.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zur Herstellung verschiedener Ledertypen, beispielsweise für vollnarbige, leicht oder stark nachgegerbte Leder oder Velourleder von Ziege, Schaf, Rind oder Schwein. Mit diesen Mitteln sind Leder für alle Verwendungszwecke herstellbar, beispielsweise Schuh-, Möbel-, Auto-, Bekleidungs- und Täschnerleder. Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich ebenso für die Nachgerbung und Fettung von Pelzen, wobei die Haare weitgehend nicht beeinflusst werden.

Die Herstellung der Leder kann in allen für die Naßzu- richtung üblichen Maschinen durchgeführt werden, beispielsweise Faß, Dosamat, Gerbmachine oder Mixer.

Die Herstellung erfolgt z. B. indem man vorgegerbtes Leder, beispielsweise Wetblue oder Wetwhite bei 10–50°C in 50–300% Wasser, bezogen auf das Gewicht des Substrates, vorlegt, dann 5–30% des erfindungsgemäßen Mittels hinzufügt und diese während 30–180 Minuten bei der genannten Temperatur unter Umwälzen einwirken läßt. Anschließend setzt man gegebenenfalls 1–3% Ameisensäure in zwei Teilen während 15 Minuten zu und setzt die Behandlung während 40–60 Minuten fort. Danach läßt man die Flotte ablaufen, spült während 5–10 Minuten mit 100–300% Wasser, läßt die Spülflotte ablaufen und stellt auf übliche Weise fertig.

Falls man ein erfindungsgemäßes Mittel eingesetzt hat, welches außer Nachgerbmittel und Fettungsmittel keine weiteren Wirksubstanzen enthielt, so kann man die weiteren Behandlungsschritte, wie z. B. Neutralisation, Färben und Zurichten, auf übliche Weise durchführen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Leder oder Pelzen, dadurch gekennzeichnet, daß man vorgegerbte Leder oder Pelze in wäßriger Flotte mit einem Mittel behandelt, das

- a) ein Nachgerbmittel und
- b) ein Fettungsmittels sowie gegebenenfalls
- c) weitere Zusätze enthält und in solcher Form vorliegt, daß es bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60°C eine homogene Mischung ergibt.

Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Leder von gleicher oder besserer Qualität als von Leder, bei dessen Herstellung die Behandlung mit Nachgerbmittel und Fettungsmittel jeweils in getrennten Schritten durchgeführt wurde.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten Gewichts- teile und Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in °Celsius angegeben.

Beispiel 1

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtempe- ratur zu einer homogenen Mischung:
12,5 Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 35%ige wäßrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit aliphatischen Dicarbonsäuren),

12,5 Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 50%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),

10,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50%ige wäßrige Lösung einer Mischung aus einem pflanzlichen Gerbstoff und einem gerbend wirkenden Kondensationsprodukt aromatischer Sulfone),

15,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 55%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes von Phenolsulfonsäure und aromatischen Hydroxysulfonen),

47,5 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50% ige wäßrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten) und

2,5 Teile eines Stabilisators für das Fettungsmittel (sulfatierter Fettalkohol).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110°C sprühtrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Naßzurichtung von Wetblue und Wetwhite eignet, insbesondere für die Herstellung von Möbel- und Autopolsterleder sowie Schuhleder.

Beispiel 2

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

12,5 Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 35%ige wäßrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit aliphatischen Dicarbonsäuren),

12,5 Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 50%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),

10,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 30%ige wäßrige Lösung eines Acrylat-Copolymeren),

15,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 55%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes von aromatischen Hydroxysulfonen und Sulfonsäuren),

47,5 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50% ige wäßrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten) und

2,5 Teile eines Stabilisators für das Fettungsmittel (sulfatierter Fettalkohol).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110°C sprühtrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Naßzurichtung von Wetblue und Wetwhite eignet, insbesondere für die Herstellung von Möbel- und Autopolsterleder sowie Schuhleder.

Beispiel 3

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

24,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes von Sulfonen und Sulfonsäuren cyclischer Verbindungen),

20,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50%ige wäßrige Lösung einer Mischung aus einem pflanzlichen Gerbstoff und einem gerbend wirkenden Kondensationsprodukt aromatischer Sulfone),

20,0 Teile eines flüssigen Melaminharzes

12,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 30%ige wäßrige Lösung eines Acrylat-Copolymeren), und

24,0 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50% ige wäßrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110°C sprühtrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Naßzurichtung von Wetblue und Wetwhite eignet, insbesondere für die Herstellung von Schuhoberleder.

Beispiel 4

Man gibt ein Stück Wetblue (Rind) im Faß in 180% Wasser von 30° und setzt 1,5% Natriumbicarbonat zu. Nach 10 Minuten fügt man 10% des Mittels gemäß Beispiel 1 zu und behandelt 60 Minuten bei 30°. Dann gibt man noch 100% Wasser zu und erhöht die Temperatur auf 60°. Innerhalb von 10 Minuten setzt man 2% Ameisensäure in zwei Raten zu und behandelt weitere 30 Minuten. Dann läßt man die Flotte ab, spült während 5 Minuten mit 200% kaltem Wasser und stellt auf übliche Weise fertig.

Das erhaltene Leder ist deutlich weicher als auf konventionelle Weise hergestelltes Leder, bei dessen Herstellung die Neutralisation, die Nachgerbung und die Fettung jeweils einzeln nacheinander durchgeführt werden. Zudem zeichnet es sich durch bessere Reißfestigkeit und niedrigere Foggingwerte aus, bei niedrigeren Herstellungskosten.

Beispiel 5

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

12,5 Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 35%ige wäßrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit aliphatischen Dicarbonsäuren),

12,5 Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 50%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),

10,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50%ige wäßrige Lösung einer Mischung aus einem pflanzlichen Gerbstoff und einem gerbend wirkenden Kondensationsprodukt aromatischer Sulfone),

15,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 55%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes von Phenolsulfonsäure und aromatischen Hydroxysulfonen),

47,5 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50% ige wäßrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten),

2,5 Teile eines Stabilisators für das Fettungsmittel (sulfatierter Fettalkohol),

32,0 Teile einer wäßrigen Farbstoffformulierung, enthaltend 40 Gew.-% des schwarzen Farbstoffes C.I. Acid Black 210 und

4,0 Teile einer wäßrigen Farbstoffformulierung, enthaltend ca. 50 Gew.-% Ruß.

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110°C sprühtrocknet.

Arbeitet wie im Beispiel 4 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des Mittels gemäß Beispiel 1 20% der vorstehend beschriebenen Mischung, so erhält man egal schwarz gefärbtes Leder, das eine deutlich bessere Durchfärbung zeigt als ein auf konventionelle Weise hergestelltes Leder, bei dessen Herstellung die Neutralisation, die Nachgerbung, die Fettung und Färbung jeweils einzeln nacheinander durchgeführt werden.

Beispiel 6

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

3,5 Teile eines pflanzlichen Gerbstoffes,

15,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50%ige wäßrige Lösung eines gerbend wirkenden Kondensationsproduktes aromatischer Sulfone),

5,5 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 40%ige wäßrige Lösung eines Acrylat-Copolymeren),

26,5 Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 50%ige wäßrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit

aliphatischen Dicarbonsäuren),

5,5 Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 40%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),

30,5 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50% ige wäßrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten),

13,0 Teile eines Trägerstoffes (Glaubersalz).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110°C sprühtrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Naßzurichtung von Wetblue und Wetwhite eignet, insbesondere für die Herstellung von Schuhoberleder.

Beispiel 7

Man gibt ein Stück Wetblue (Rind) 1,9 mm gefalzt im Faß in 30% Wasser von 30° und setzt 15% des Mittels gemäß Beispiel 6 zu und behandelt 30 Minuten bei 30°. Dann gibt man 3% des Schwarzen Pulver-Farbstoffes C.I. Acid Black 210 zu und behandelt 90 Minuten bei 30°.

Danach gibt man noch 200% Wasser zu und erhöht die Temperatur auf 60°. Innerhalb von 10 Minuten setzt man 1% Ameisensäure zu und behandelt weitere 30 Minuten. Dann läßt man die Flotte ab, spült während 5 Minuten mit 200% kaltem Wasser und stellt auf übliche Weise fertig.

Das erhaltene Leder ist deutlich weicher als auf konventionelle Weise hergestelltes Leder, bei dessen Herstellung die Neutralisation, die Nachgerbung und die Fettung jeweils einzeln nacheinander durchgeführt werden.

Patentansprüche

1. Mittel zur Herstellung von Leder oder Pelzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie a) ein Nachgerbmittel und b) ein Fettungsmittels sowie gegebenenfalls c) weitere Zusätze enthalten und in solcher Form vorliegen, daß sie bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60°C homogene Mischungen ergeben.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch übliches Einrühren in Wasser von 10 bis 60°C homogen verteilbar sind.

3. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei der Zugabe zu Wasser Micellen bilden, enthaltend Nachgerbmittel und Fettungsmittel.

4. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie beim Einrühren in Wasser eine Dispersion oder Suspension ergeben, bei der 50% der Teilchen eine Teilchengröße unter 15 µm besitzen.

5. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie beim Einrühren in Wasser eine Dispersion oder Suspension ergeben, bei der 90% der Teilchen eine Teilchengröße unter 40 µm besitzen.

6. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Temperatur unter 40°C fest sind.

7. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Zusatz ein Neutralisationsmittel enthalten.

8. Mittel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Neutralisationsmittel Alkalisalze von anorganischen oder organischen schwachen Säuren, aromatische Sulfonsäuren oder aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren enthalten.

9. Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Neutralisationsmittel Natrium- oder Kaliumbicarbonat, -formiat, oder -acetat, Oxalsäure, Malon-

säure, Adipinsäure oder ein kondensiertes sulfoniertes Phenol enthalten.

10. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Neutralisationsmittel Natriumbicarbonat, Natriumformiat, Essigsäure, Adipinsäure oder ein sulfoniertes Diphenylsulfon enthalten.

11. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1–10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Nachgerbstoff einen pflanzlichen Gerbstoff, ein aromatisches Syntan, einen Harzgerbstoff, einen Reaktivgerbstoff oder einen mineralischen und polymeren Gerbstoff enthalten.

12. Mittel gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Nachgerbstoff einen pflanzlichen Gerbstoff, ein aromatisches Syntan oder einen Reaktivgerbstoff enthalten.

13. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1–12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fettungsmittel

a) ein Fettungsmittel auf der Basis von tierischen Fetten,

b) ein Fettungsmittel auf der Basis von pflanzlichen Fetten,

c) ein synthetisches Fettungsmittel oder

d) ein Mineralöl oder ein petrochemisches Produkt einsetzt.

14. Mittel gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fettungsmittel einsetzt, das durch Sulfatierung, Sulfitierung oder Bildung von Sulfonsäuren modifiziert ist, so daß es in Wasser löslich oder emulgierbar ist.

15. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1–14, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Zusatz einen Trägerstoff, einen Farbstoff, ein Imprägniermittel, ein Zurechtmittel oder ein Zurecht-Hilfsmittel enthalten.

16. Mittel gemäß Ansprüche 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Trägerstoff Natriumchlorid, Glaubersalz, Natriumformiat, Proteinpulver oder Stärke enthalten.

17. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1–16, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Zusatz einen Farbstoff enthalten.

18. Mittel gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Farbstoff einen natürlichen Farbstoff, einen synthetischen anionischen oder Metallkomplex-, Direkt- oder Schwefelfarbstoff oder ein Pigment enthalten.

19. Mittel zur Herstellung von Leder, enthaltend

a) 10–80 Gew.-% eines Nachgerbmittels,

b) 5–50 Gew.-% eines Fettungsmittels und

c) 0–55 Gew.-% weitere Zusätze.

20. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1–19, enthaltend

a) 10–60 Gew.-% eines Nachgerbmittels,

b) 10–45 Gew.-% eines Fettungsmittels,

c) 10–40 Gew.-% eines Neutralisationsmittels und

d) 0–40 Gew.-% weitere Zusätze.

21. Feste Mittel gemäß Anspruch 20, enthaltend

a) 20–60 Gew.-% eines Nachgerbmittels,

b) 10–40 Gew.-% eines Fettungsmittels,

c) 10–25 Gew.-% eines Neutralisationsmittels und

d) 2–35 Gew.-% weitere Zusätze.

22. Verfahren zur Herstellung der Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Nachgerbmittel, ein Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze unverdünnt miteinander vermischt.

23. Verfahren zur Herstellung der festen Mittel gemäß

einem der Ansprüche 1 bis 21 dadurch gekennzeichnet, daß man ein Nachgerbmittel, ein Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze als Lösungen oder Suspensionen bzw. Dispersionen einsetzt, miteinander vermischt und anschließend trocknet.

5

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Vermischen die Lösung, Suspension oder Dispersion einer Ultraschallbehandlung unterwirft.

25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß man den Trocknungsprozeß so durchführt, daß die Lösung, Suspension oder Dispersion ohne Entmischung getrocknet wird.

10

26. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Sprühtrocknung trocknet.

15

27. Verfahren zur Herstellung von Leder oder Pelzen, dadurch gekennzeichnet, daß man vorgegerbte Leder oder Pelze in wäßriger Flotte mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 behandelt.

20

28. Verfahren gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß man vorgegerbte Leder oder Pelze in einer wäßrigen Flotte behandelt, in der Micellen, enthaltend Nachgerbmittel und Fettungsmittel, enthalten sind.

25

29. Leder oder Pelze, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 27 oder 28 oder unter Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -